

JP-A-2001-338910

published on September 7, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-338910

(P2001-338910A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L 21/3065		B 0 1 J 20/20	D 4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/34	Z A B	H 0 1 L 21/302	B 4 G 0 6 6
53/68		B 0 1 D 53/34	Z A B 5 F 0 0 4
B 0 1 J 20/20			1 3 4 A
			1 3 4 C
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-156236(P2000-156236)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 早坂 裕二

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎生産・技術統括部内

(72) 発明者 跡辺 仁志

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎生産・技術統括部内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン系ガスの除害剤、除害方法及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造工程のエッチング及びクリーニング排ガスに含まれる有害なハロゲン系ガスに対する単位容積当たりの除害能力が高く、しかも廉価な除害剤及び除害方法を提供する。

【解決手段】 酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有する除害剤を用いてハロゲン系ガスを除害する。また、排ガス中に塩素等のハロゲンガス、あるいは二酸化硫黄等のガスを含む場合は、活性炭あるいはゼオライトからなる除害剤と組合せてガスを無害化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有することを特徴とするハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項2】 前記酸化鉄が $\gamma$ -水酸化酸化鉄及び/または $\gamma$ -酸化第二鉄である請求項1に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項3】 前記アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの酸化物、水酸化物及び炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項4】 前記活性炭の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項5】 前記除害剤に含まれる酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の含有量が、酸化鉄が10～40質量%、アルカリ土類金属化合物が20～80質量%、活性炭が10～40質量%である請求項1～4のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項6】 前記除害剤が硫酸カルシウムを含むものである請求項1～5のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項7】 前記硫酸カルシウムの含有量が、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の合計質量1に対して、0～0.2の範囲である請求項6に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項8】 前記除害剤が、粒径がそれぞれ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である酸化鉄、アルカリ土類金属化合物、活性炭及び硫酸カルシウムの粉末を配合した後に造粒してなる粒状品である請求項1～7のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項9】 前記除害剤は、粒径が $0.5\sim10\text{ mm}$ の範囲の粒状品である請求項8に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項10】 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲン、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスである請求項1～9のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【請求項11】 ハロゲン系ガスを含有するガスを、請求項1～10のいずれかに記載の除害剤と接触させることを特徴とするハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項12】 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲン、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスである請求項11に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項13】 ハロゲン系ガスを含有するガスを、活性炭からなる除害剤と接触させる工程と、該工程に次いで請求項1～10のいずれかに記載の除害剤と接触させる工程と、を含むことを特徴とするハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項14】 前記活性炭の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、粒径が $0.5\sim10\text{ mm}$ の範囲である請求項13に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項15】 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲンガスを含み、さらにハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを含むものである請求項13または14に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項16】 ハロゲン系ガスを含有するガスを、請求項1～10のいずれかに記載の除害剤と接触させる工程と、該工程に次いでゼオライトからなる除害剤と接触させる工程と、を含むことを特徴とするハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項17】 前記ゼオライトが合成ゼオライト及び/または天然ゼオライトであり、その粒径が $0.5\sim10\text{ mm}$ の範囲である請求項16に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項18】 前記合成ゼオライトがMS-5A及び/またはMS-13Xである請求項16または17に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項19】 前記ハロゲン系ガスが、二酸化硫黄を含み、さらにハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを含むものである請求項16～18のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項20】 前記被処理ガス中のハロゲン系ガスの濃度が、 $10\text{ vol}\%$ 以下である請求項11～19のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【請求項21】 エッチングガスまたはクリーニングガスとして、フッ化炭素、六フッ化硫黄、ハロゲン、ハロゲン化水素及び三塩化ホウ素からなる化合物群より選ばれる少なくとも1種のガスを用いるエッチング工程またはクリーニング工程と、それらの工程から排出されるハロゲン系ガスを含有するガスを請求項1～10のいずれかに記載の除害剤と接触させる除害工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項22】 前記除害工程が、活性炭からなる除害剤と接触させる工程を含むものである請求項21に記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項23】 前記除害工程がゼオライトからなる除害剤と接触させる工程を含むものである請求項21に記載

載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項24】 エッチング工程またはクリーニング工程から排出されるガス中のハロゲン系ガスの濃度が、10vol%以下である請求項21～23のいずれかに記載の半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体デバイス製造工程における、ドライエッチング工程及びクリーニング工程から排出されるハロゲン系ガスを含む排ガスを無害化する、ハロゲン系ガスの除害剤、ハロゲン系ガスの除害方法及びそれを用いる半導体デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製造工程におけるドライエッチングは、例えば、フッ化炭素系ガス、六フッ化硫黄、塩化水素等のハロゲン化水素、三塩化ホウ素、塩素ガス等のハロゲンガス等から選ばれる1種以上のガスと、該エッチングガスに目的に応じて酸素、窒素、水素、アルゴンあるいはヘリウム等から選ばれる1種以上のガスを添加し、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiW}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 等の被エッチング材料をエッチングしている。エッチング装置より排出される排ガスには、前記エッチングガスの他に、エッチングで生成したハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、四フッ化硫黄、あるいは二酸化硫黄等のガスも生成する。

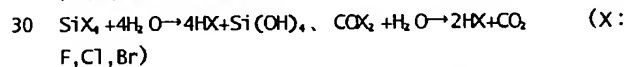
【0003】従来から、半導体デバイスの製造工程から排出されるこれらのハロゲン系ガスを含む排ガスを無害化する手段として、湿式法及び乾式法の二法が知られている。しかし、湿式法は設備の複雑さ、吸収液の後処理、操作性に問題があり、さらに、苛性ソーダあるいは炭酸ソーダ等のアルカリ水溶液で排ガスを洗浄するため、ハロゲン系ガスによつてはアルカリ水溶液と反応して生成する固形物が、処理装置の排気ラインを閉塞する等の問題からあまり採用されていない。

【0004】一方、乾式法は湿式法の問題点を容易に改善できる方法として、数多くの除害剤及び除害方法が提案されている。その方法としては、例えば(1)ソーダライムの表面に四三酸化鉄を付着させた除害剤を使用する方法(特開平6-2213号公報)、(2)活性炭と接触後、酸化鉄と接触させる方法(特開平6-319947号公報)、(3)酸化鉄とマンガン化合物を主成分とする除害剤、及びその除害剤と接触後、金属酸化物を担持した活性炭に接触させる方法(特開平6-198128号公報)、(4)水酸化ストロンチウムを主成分とする除害剤と、それにさらに水を含む除害剤を使用する方法(特開平7-275645号公報)、(5)四三酸化鉄を主成分とする除害剤と、それにさらに水を含む除害剤を使用する方法(特開平7-275646号公

報)、(6)活性炭にアルミン酸のアルカリ金属塩またはテトラアルキルアンモニウム塩を担持させた除害剤を使用する方法(特開平4-210236号公報)、等が挙げられ、何れの方法も、概ね、酸化鉄、アルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物、活性炭及び有効成分を活性炭に担持した除害剤でハロゲン系ガスを含むドライエッチング排ガスを無害化する。

【0005】中でも(6)の除害剤は、例えば活性炭と比較すると、塩素、三塩化ホウ素等の除害能力は同等であるが、ハロゲン化水素、弗化ケイ素等の除害能力は高い。しかし、実際にドライエッチング排ガス中のハロゲン系ガスを処理した場合、(1)～(5)に示す方法も含め、何れもその除害能力が低くなることが多く、除害剤の交換頻度が増え、結果的にドライエッチング排ガス処理のコスト上昇の要因となっている。

【0006】除害能力の低下する主要因はエッチングチャンバーの水洗にある。すなわち、エッチングで生成する堆積物によるパーティクル発生の防止、ハロゲン系ガスによる腐食防止等の理由から、エッチングチャンバーの洗浄は非常に重要であり、チャンバーの洗浄方法のうち、水が最も有効な洗浄剤としてほとんどの半導体デバイスメーカーで採用されている。ここで、ハロゲン化水素、三塩化ホウ素あるいは塩素ガス等のハロゲン系ガスを用いて、アルミニウム、タングステンシリサイド、シリコン酸化膜、ガリウム砒素、インジウム燐、ガリウム燐等をエッチングした場合には、排ガスに含まれるエッチングガス及びエッチングで生成したハロゲン系ガスの多くは、前記洗浄水と次に示すように反応し、ハロゲン化水素を生成する。



【0007】以上の状況から、ドライエッチング排ガス中のハロゲン系ガスの除害剤は、加水分解反応で生成したハロゲン化水素の除害能力が特に高い除害剤であることが必須条件であり、さらに、その除害剤が他のハロゲン系ガスにも有効であることが必要である。しかし、ドライエッチング排ガスに含まれる有害なハロゲン系ガスを、廉価でしかも、安定した除害能力(単位容積当たりの高い除害剤及び除害方法は、今だ技術的な解決に至らず、多くの半導体デバイスメーカーからその開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明は、エッチング及びクリーニング排ガスに含まれる有害なハロゲン系ガスに対する単位容積当たりの除害能力が高く、しかも廉価な除害剤及び除害方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課

題を解決すべく鋭意検討した結果、酸化鉄とアルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有する除害剤は、特にハロゲン化水素の除害能力が高い除害剤であり、前記の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は以下の(1)～(24)に示されるハロゲン系ガスの除害剤、ハロゲン系ガスの除害方法及びそれを用いる半導体デバイスの製造方法である。

【0010】(1) 酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有することを特徴とするハロゲン系ガスの除害剤。

(2) 前記酸化鉄が $\gamma$ -水酸化酸化鉄及び/または $\gamma$ -酸化第二鉄である上記(1)に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(3) 前記アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの酸化物、水酸化物及び炭酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(1)または(2)に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(4) 前記活性炭の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)～(3)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(5) 前記除害剤に含まれる酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の含有量が、酸化鉄が10～40質量%、アルカリ土類金属化合物が20～80質量%、活性炭が10～40質量%である上記(1)～(4)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【0011】(6) 前記除害剤が硫酸カルシウムを含むものである上記(1)～(5)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(7) 前記硫酸カルシウムの含有量が、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の合計質量1に対して、0～0.2の範囲である上記(6)に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(8) 前記除害剤が、粒径がそれぞれ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である酸化鉄、アルカリ土類金属化合物、活性炭及び硫酸カルシウムの粉末を配合した後に造粒してなる粒状品である上記(1)～(7)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(9) 前記除害剤は、粒径が $0.5\sim 10\text{ mm}$ の範囲の粒状品である上記(8)に記載のハロゲン系ガスの除害剤。

(10) 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲン、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスである上記(1)～(9)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害剤。

【0012】(11) ハロゲン系ガスを含有するガスを、上記(1)～(10)のいずれかに記載の除害剤と接触させることを特徴とするハロゲン系ガスの除害方

法。

(12) 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲン、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスである上記(11)に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

(13) ハロゲン系ガスを含有するガスを、活性炭からなる除害剤と接触させる工程と、該工程に次いで上記

(1)～(10)のいずれかに記載の除害剤と接触させる工程と、を含むことを特徴とするハロゲン系ガスの除害方法。

(14) 前記活性炭の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、粒径が $0.5\sim 10\text{ mm}$ の範囲である上記(13)に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

(15) 前記ハロゲン系ガスが、ハロゲン系ガスを、さらにハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを含むものである上記(13)または(14)に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【0013】(16) ハロゲン系ガスを含有するガスを、上記(1)～(10)のいずれかに記載の除害剤と接触させる工程と、該工程に次いでゼオライトからなる除害剤と接触させる工程と、を含むことを特徴とするハロゲン系ガスの除害方法。

(17) 前記ゼオライトが合成ゼオライト及び/または天然ゼオライトであり、その粒径が $0.5\sim 10\text{ mm}$ の範囲である上記(16)に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

(18) 前記合成ゼオライトがMS-5A及び/またはMS-13Xである上記(16)または(17)に記載のハロゲン系ガスの除害方法。

(19) 前記ハロゲン系ガスが、二酸化硫黄を含み、さらにハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、弗化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム及び三塩化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを含むものである上記(16)～(18)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害方法。

(20) 前記被処理ガス中のハロゲン系ガスの濃度が、 $10\text{ vol}\%$ 以下である上記(11)～(19)のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除害方法。

【0014】(21) エッチングガスまたはクリーニングガスとして、フッ化炭素、六フッ化硫黄、ハロゲン、ハロゲン化水素及び三塩化ホウ素からなる化合物群より選ばれる少なくとも1種のガスをを用いるエッチング工程またはクリーニング工程と、それらの工程から排出されるハロゲン系ガスを含有するガスを上記(1)～(1

10

20

30

40

50

0)のいずれかに記載の除害剤と接触させる除害工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

(22)前記除害工程が、活性炭からなる除害剤と接触させる工程を含むものである上記(21)に記載の半導体デバイスの製造方法。

(23)前記除害工程がゼオライトからなる除害剤と接触させる工程を含むものである上記(21)に記載の半導体デバイスの製造方法。

(24)エッチング工程またはクリーニング工程から排出されるガス中のハロゲン系ガスの濃度が、10vol%以下である上記(21)～(23)のいずれかに記載の半導体デバイスの製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】半導体デバイスの製造工程において、例えばドライエッチング工程から排出されるハロゲン系ガスを含む排ガスの乾式除害法は、排ガスをキャリアガスと伴に各種除害剤が充填された除害筒に導き、除害剤と接触して無害化されたガスのみを系外に排出する。その除害筒の破過(終点)を検知する方法として、ハロゲン系ガス全般と接触(反応)すると色相が変色するpH試験紙、あるいはpH指示薬等をアルミナ、シリカゲル等の担体に担持した色相検知剤を除害筒と一体化した除害装置が広く一般に採用(使用)されている。従って、前記の従来技術の(1)～(6)に示した、従来の除害剤及び除害方法では、何れもハロゲン化水素の除害能力が低く、先にハロゲン化水素がリークしてくるため終点検知剤が変色して、他のハロゲン系ガスの除害能力を十分に保持しているにも拘わらず、除害筒交換頻度が多くなり、結果としてコスト高になるという問題がある。これに対して、本発明の除害剤及び除害方法に従えば、除害剤の交換頻度が少なく、廉価にドライエッチング排ガスを無害化することが可能となり、半導体デバイスの製造工程における係る問題は解決できる。

【0016】以下、本発明について詳しく説明する。本発明を、半導体デバイスの製造工程におけるドライエッチングを例に挙げて説明すると、弗化炭素ガス、六弗化硫黄、ハロゲン、ハロゲン化水素あるいは三塩化ホウ素のようなガスから選択された1種以上のエッチングガスに、目的に応じて酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガス等から選ばれる1種以上のガスを添加し、被エッチング材料( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiW}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 等)をエッチングする際に、そのエッチング装置より排気される排ガスには、前記エッチングガスの他に、エッチングで生成したハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、塩化アルミニウム、四弗化硫黄、ハロゲン化カルボニル等のハロゲン系ガスと、それらが加水分解して生成するハロゲン化水素、二酸化硫黄等のガスが含まれるが、本発明はそれらのガスを含む排ガスを除害する除害剤、除害方法及びそれらをもちいる半導体デバイスの製造

方法である

【0017】本発明の除害剤及び除害方法を用いて除害できるガスとしては、半導体デバイスの製造工程のドライエッチング工程及びクリーニング工程から排出されるエッチング及びクリーニングで生成したガスであり、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステン、ハロゲン化カルボニル、フッ化硫黄、塩化砒素、塩化リン、三塩化アルミニウム等のハロゲン系ガス、二酸化硫黄等が挙げられる。ハロゲン化水素としては、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ が挙げられ、ハロゲン化ケイ素としては、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiBr}_4$ が挙げられる。また、ハロゲン化タングステンとして、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{WCl}_6$ が挙げられ、ハロゲン化カルボニルとして、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ が挙げられる。弗化硫黄としては、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{SOF}_2$ 、塩化砒素としては、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsCl}_5$ が挙げられ、塩化リンとしては、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ が挙げられる。これらのハロゲン系ガスは除害剤に物理吸着あるいは化学反応により固定されることにより無害化される。

【0018】これらのハロゲン系ガスは、単独でも2種以上の混合物でもよく、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスあるいは空気で10vol%以下に希釈されたもの、好ましくは5vol%以下に希釈されたもの、さらに好ましくは2vol%以下に希釈されたものがよい。また、常温で液体あるいは固体状であっても、前記不活性ガスあるいは空気と同伴すると、その蒸気を含む混合ガスであってもよい。

【0019】また、エッチングガス及びクリーニングガスとして用いられる、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、三塩化ホウ素等は、排ガス中に残った場合でも本発明の方法により、前記の分解して生成したハロゲン系化合物と同様に無害化することができる。しかし、フッ化炭素化合物、フッ化硫黄化合物を用いた場合には、分解生成物は処理できるものの、エッチングガスそのものについて効果的に処理することはできない場合があるが、その場合には別途処理装置を設置すればよい。

【0020】次に、本発明のハロゲン系ガスの除害剤について説明する。本発明のハロゲン系ガスの除害剤は、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有する点に特徴がある。すなわち、少なくとも酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の三成分を配合混合してなる除害剤であれば、ハロゲン系ガスの除害に有効であるが、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の二成分系あるいは単独では、以下に述べるように効果が発揮されない。

【0021】酸化鉄は、元々廉価で入手が容易なため、これを主成分として含むものであれば単独でも、例えば、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$ 等の除害能力を発揮するものとして、実際に市販されている。しかし、ハロゲン化水素を効果的に除去する能力は十分ではなく、特に $\text{SiF}_4$ に

対してはほとんど除害効果がない。また、本発明者らは、酸化鉄にアルカリ土類金属化合物、あるいは酸化鉄に活性炭を配合してなる二成分系での除害剤を試みたが、いずれも依然としてSiF<sub>4</sub>に対して除害効果を示さなかった。

【0022】アルカリ土類金属化合物は、単独でも容易にハロゲン系ガスのハロゲン原子をハロゲン化アルカリ土類金属化合物として固定する化合物である。しかし、実際にアルカリ土類金属化合物を単独で造粒し、HCl及びSiF<sub>4</sub>ガスの除害を実施したところ、除害剤へのガス拡散等の問題で、除害剤の表面だけの反応になったのかは定かではないが、化学量論的に反応せず除害能力は低かった。次に、活性炭の特性であるポーラス性、ガス拡散性を利用し、前記の問題を解決すべく、活性炭にアルカリ土類金属化合物を配合した除害剤を試みたが、HCl及びSiF<sub>4</sub>ガスでの評価で、活性炭及びアルカリ土類金属化合物の特性から予想した除害能力を持った除害剤には至らなかった。

【0023】活性炭は、元々単独でも例えば、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、BCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiBr<sub>4</sub>等のガスには有効であるが、HClやSiF<sub>4</sub>等のガスには、ほとんど有効でないことは公知である。しかし、前記のように、活性炭と酸化鉄を組み合わせた除害剤、あるいは活性炭とアルカリ土類金属を組み合わせた除害剤では除害効果はほとんど向上しなかった。

【0024】以上の様に、本発明のハロゲン系ガスの除害剤に含まれる酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭のそれぞれの効果は、単独あるいは二成分系では発揮されず、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の三成分系を配合混合してなる除害剤を用いることにより、初めてハロゲン系ガスの除害効果を発揮する。

【0025】さらに、除害剤中の酸化鉄及びアルカリ土類金属化合物とハロゲン系ガスが反応して生成する鉄及びアルカリ土類金属のハロゲン化合物は、フッ素化合物以外はほとんど潮解性化合物であり、フッ素原子をほとんど含まないハロゲン系ガスを除害した場合、その潮解性化合物が、除害筒の閉塞原因になることがしばしば発生する。従って、本発明の除害剤には硫酸カルシウムを添加することにより、フッ素原子をほとんど含まないハロゲン系ガスを除害した場合でも潮解しない除害剤にすることができる。しかし、フッ素系ガスが共存すればそのフッ化物が潮解性を防止するため、必ずしも硫酸カルシウムを添加することに制約を受けるものではない。

【0026】次に本発明の除害剤に使用される原料である酸化鉄、アルカリ土類金属化合物、活性炭について説明する。酸化鉄は酸化第二鉄が好ましく用いられ、その中でも $\gamma$ -FeOOH及び $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましく、さらに好ましくは $\gamma$ -FeOOHである。すなわち $\gamma$ -FeOOH及び $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比して好ましく用いられる理由としては、鉄原子と酸素原子との結合エネ

ルギ-が小さいためか定かではないが、 $\gamma$ -FeOOH及び $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はHClとの反応性が高く、その活性は、 $\gamma$ -FeOOH> $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> $\alpha$ -FeOOH>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順であり、特に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はHClの除害能力はほとんどなかった。

【0027】アルカリ土類金属化合物は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、酸化物及び炭酸塩を挙げることができ、好ましくは最も廉価なカルシウムの水酸化物、酸化物の化合物であり、最も好ましくは水酸化カルシウムである。活性炭はヤシガラ系、石炭系、木炭系等が挙げられ、好ましくはヤシガラ活性炭である。ヤシガラ活性炭は、ガス吸着特性としてのガス拡散性から比表面積は500m<sup>2</sup>/g以上であり、好ましくは1000m<sup>2</sup>/g以上であるのがよい。また、硫酸カルシウムは除害剤の潮解性防止と除害能力に影響を与えなければ特に制限はなく、排煙脱硫で得られた硫酸カルシウムであってもよい。

【0028】各原料の配合前の粒子径は100 $\mu$ m以下で、好ましくは10 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは1 $\mu$ m以下であるのがよい。粒子径が100 $\mu$ m以下の粉末状のものがよいのは、それらが微粉であるために各原料の比表面積が増大し、各原料が互いに分散し、結果的に酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭が互いに限りなく近づき、活性炭のポーラス性、ガス拡散性及び吸着性も加わって、ハロゲン系ガスと酸化鉄及びアルカリ土類金属化合物の接触する機会を増大させるためであると考ええる。また、各原料の配合前の不純物濃度及びその種類はハロゲン系ガスの除害能力に影響を与えなければ特に制限されるものではない。

【0029】次に本発明の除害剤の製造方法について説明する。本発明に従うハロゲン系ガスの除害方法は、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有する除害剤を使用する点に特徴がある。この除害剤に配合する酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の含有割合は、酸化鉄が10～40質量%で、アルカリ土類金属化合物が20～80質量%で、活性炭が10～40質量%であるのがよく、好ましくは、酸化鉄が15～35質量%で、アルカリ土類金属化合物が30～70質量%で、活性炭が15～35質量%であり、さらに好ましくは、酸化鉄が20～30質量%、アルカリ土類金属化合物が40～60質量%、活性炭が20～30質量%であるのがよい。この配合割合は、各成分の特性を最大限に活かすための配合割合である。

【0030】さらに、本発明の除害剤には前記質量%で配合した酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の他に、必要に応じて硫酸カルシウムを添加することができる。硫酸カルシウムの含有割合は、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の合計質量1に対して、0～0.2の範囲がよく、好ましくは0.05～0.1の範囲であるのがよい。この濃度は低すぎると効果を失い、



高すぎると酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭の総量が相対的に低下し、硫酸カルシウムの効果も飽和するのでハロゲン系ガスを効率よく除害できなくなる。

【0031】本発明の除害剤は、酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭、あるいはここに硫酸カルシウムの粉末を添加して混合すれば十分に効果を発揮するが、粒状品であることが好ましい。造粒は前記配合割合に従えば、バインダーは不用であり、水だけでも十分造粒できるが、原料の粒子径が多少粗い場合は水と共にバインダーも添加することができる。バインダーは得られる除害剤の性能に影響を与えないものであれば、その種類、量に限定されるものではない。

【0032】本発明に用いる粒状の除害剤を製造するには、各原料を配合した後、適量の水を加えて混練し、混練物を造粒して粒状品とする。この粒状品の調製に必要な混練機としては、混合及び造粒が同時に行えるものが便宜であるが、混合と造粒を分けて行うものであってもよい。例えば、ヘンシェルミキサーや縦型ミキサーを用いると、混合と造粒を同時に行うことができるが、原料の混合をヘンシェルミキサーやV型混合機で行い、次に造粒を皿型造粒機やドラムベレタイザーで行ってもよい。

【0033】次に造粒品の硬度を高めるためと水分を蒸発させるために、空気または窒素等の不活性ガス気流中、100～150℃で3～5時間乾燥する。乾燥品の水分量は風環乾燥機で、110℃、2～3時間乾燥した減量が1質量%以下であれば目的は達成されるが、最終製品として、むしろ水分が多少含有していたほうが、特にCl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>の除害剤として効果を発揮する場合もある。

【0034】本発明の除害剤を造粒品とする理由としては、ドライエッチング排ガスと除害剤の接触機会を高めるためであり、除害剤の粒径が大きすぎるとハロゲン系ガスの吸着拡散に関与する表面積が相対的に小さくなり、拡散速度が遅くなる。逆に除害剤の粒径が小さすぎると吸着拡散に関与する表面積が相対的に大きくなり、拡散速度は速くなるが、処理しようとするガス量が多くなると差圧も大きくなり、除害筒（装置）のコンパクト化等に支障をきたす。そのためにはペレット状、タブレット状、球状であつてもよく、特に多孔質（ポーラス）であるのが好ましく、その粒径は0.5～10mmの範囲であり、好ましくは1～5mmの範囲であるのがよい。

【0035】次に本発明の除害剤を用いたハロゲン系ガスの除害方法について説明する。本発明の除害剤は固定層、移動層、流動層として使用できるが、一般的には固定層として用いられる。本発明の除害剤は除害筒に単独充填あるいは同一除害筒に活性炭又はゼオライトと共に必要な割合で2層充填するか、それぞれ別々の除害筒に充填しても使用できる。また、本発明の除害剤及び活性

炭またはゼオライトの充填層長及び除害筒の大きさ（容積及びその断面積）は除害対象ハロゲン系ガスの量（濃度及びそれらの組成比）、ドライエッチング排ガスの流量、許容できる設置スペース、許容できる圧力損失等に応じて決定される。

【0036】除害筒の断面積は筒内の線速度（LV）として、好ましくは0.1m～10m/minの範囲となるように決定され、排ガスの接触（処理）圧力は特に制限されるものではないが、ハロゲン系ガスが含まれるドライエッチング排ガスが真空ポンプで排気されることを考慮すると10～20kPaの範囲、好ましくは5～5kPaの範囲であるのが好ましい。排ガスの処理温度も特に加熱や冷却を必要とせず常温（20～30℃）でよい。また、ハロゲン系ガスが含まれるドライエッチング排ガス中の水分は乾燥状態でも湿潤状態でもよいが、ハロゲン系ガスは腐食性ガスであるので結露しない濃度であればよい。

【0037】本発明の除害剤に適用されるドライエッチング排ガス流量及びそのハロゲン系ガス濃度は特に限定されるものではないが、排ガス流量とそのハロゲン系ガス濃度の関係で決定される。あまり薄すぎると経済的に不利であり、あまり濃すぎるとハロゲン系ガスの種類により異なるが、その反応及び吸着熱によって除害筒の温度が上昇すること、また反応で生成するH<sub>2</sub>Oの濃度も濃くなり、そのH<sub>2</sub>Oが筒内及び配管内で結露し筒及び配管の腐食、除害剤の潮解等の問題からその濃度は、10vol%以下であるのがよく、好ましくは、5vol%以下で、さらに好ましくは、2vol%以下であるのがよい。本発明の除害方法は前記の条件が満足された除害筒に、ハロゲン系ガスが含まれるドライエッチング排ガスを窒素ガスキャリアで同伴し、本発明の除害剤及び活性炭又はゼオライトと接触させることによりハロゲン系ガスを各除害剤に固定（反応あるいは吸着）し無害化する。

【0038】図1は本発明を実施する除害装置の一例を示したものである。1～4はエッチングシステムであり、エッチングガス供給装置1から供給されるエッチングガスと真空ポンプ3により減圧されたエッチングチャンバー2内にプラズマを発生させ、エッチングチャンバー2内の被エッチング材をエッチングする装置である。エッチングシステム1～4からのエッチング排ガスは真空ポンプ3及び真空ポンプバージ用窒素ガス4（エッチング排ガスのキャリア）により排気される。また、5～9は除害システムであり、除害筒入口5より前記ハロゲン系ガスを含む排ガスを除害筒6内に導入し、除害対象ガスに応じて、充填された本発明の除害剤、活性炭、ゼオライトと接触させることにより、ハロゲン系ガスを物理的（吸着）あるいは化学的（ハロゲン化合物）に本発明の除害剤、活性炭、ゼオライトに固定する。無害化された排ガスは除害筒出口7をへて、ガス検出器8を通過

させてハロゲン系ガスのリークの有無を確認し、排ガス出口9より排気ダクトを通じて大気に放出される。除害筒の限界能力（破過検知）はガス検出器8により知ることができる。ガス検出器8はハロゲン系ガスで変色する色相検知剤（紙）を充填した容器（内部の色相検知剤の変色が外部より監視可能な容器）が除害筒と一体型であってもよい。

【0039】次に本発明の除害剤と活性炭またはゼオライトの除害筒への充填方法について説明する。本発明の除害剤に一定量の水を含有させれば、ほとんどの有害なハロゲン系ガス、特に、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ の除害能力は向上するが、ドライエッチング排ガスの除害剤としては実用的ではない。すなわち、ドライエッチングはウエーハ（被エッチング剤）の搬送、前処理、エッチング等をワンサイクルとした断続的な運転パターン（ドライクリーニングも断続的な運転）であり、除害筒に導入される排ガスには、ハロゲン系ガスを含まないキャリア（窒素）ガスだけの時間が多く存在する、そのため除害剤中の水分はその排ガスと接触し脱水され、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 以外のハロゲン系ガスに対して除害能力がまだあるにも拘わらず、除害剤（筒）は $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ の除害能力低下のため破過（終点）し、除害筒の交換が余儀なくされる。

【0040】従って、窒素ガスキャリアの影響を受けない除害方法にするには、本発明の除害剤に水分をほとんど含ませないことであり、しかも、被処理ガスに $\text{Cl}_2$ 及び $\text{SO}_2$ あるいは加水分解により $\text{SO}_2$ を生成する成分ガスが含まれる場合と、それらが含まれない場合（実施例に示すように少量であればこの限りではない）のドライエッチング排ガスの除害方法が必要になる。

【0041】被処理ガスに $\text{Cl}_2$ 及び $\text{SO}_2$ あるいは加水分解により $\text{SO}_2$ を生成する成分ガスが、ほとんど含まれない排ガスの場合は、図2に示すように本発明の除害剤10を単独充填された除害筒6に、窒素ガスキャリアで導き被処理ガスを除害剤に接触させることにより被処理ガス中のハロゲン系ガスを除害することができる。しかし、例えばアルミニウムを $\text{Cl}_2$ でドライエッチングした排ガスには、 $\text{Cl}_2$ が含まれるので乾燥された本発明の除害剤だけでは、前記したように除害能力が不十分である。そこで、その排ガスを $\text{Cl}_2$ 吸着容量の多い活性炭に先ず接触させたのち、 $\text{Cl}_2$ の活性炭への吸着過程あるいはエッチング工程で生成した、活性炭で除害されない $\text{HCl}$ ガスの除害能力が高い本発明の除害剤と接触させることにより、 $\text{Cl}_2$ を含むドライエッチング排ガスの除害は、それぞれ単独の場合と比較し除害能力が高められる。すなわち、図3に示すように活性炭11と本発明の除害剤10の順に充填された除害筒6（活性炭11と本発明の除害剤10の順であれば別々の除害筒であってもよい）に、 $\text{Cl}_2$ を含むドライエッチング排ガスを除害筒入口5より導入することにより、除害能力の高められた除害方法が達成される。活性炭11と本発明

の除害剤10の割合は、ドライエッチング排ガス中の $\text{Cl}_2$ と他のハロゲン系ガスとの組成比に応じて決定すればよい。本発明の除害方法で使用する活性炭の種類はヤシガラ炭系、石炭系、木炭系等が挙げられるが、好ましくは、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、ガス吸着に必要な細孔分布が $20\text{\AA}$ 前後にピークを持つヤシガラ活性炭がよい。

【0042】また、シリコンやシリコン酸化膜を $\text{SF}_6$ を用いてエッチングされた排ガスには、 $\text{SF}_6$ が起因する $\text{SF}_6$ や $\text{SOF}_2$ 等のガス、すなわち加水分解で $\text{SO}_2$ を生成するガスが含まれる。この場合、乾燥された本発明の除害剤だけで、 $\text{SF}_6$ や $\text{SOF}_2$ 等の化合物中のフッ素元素は $\text{CaF}_2$ として、また硫黄元素は $\text{CaSO}_4$ として本発明の除害剤に固定される。しかし、特に、 $\text{SF}_6$ や $\text{SOF}_2$ 等の化合物の生成量が多い場合には $\text{CaSO}_4$ の生成量も多くなり、一旦固定した硫黄元素はハロゲン化水素との反応で $\text{SO}_2$ 等として再生する。従って、 $\text{SO}_2$ を含むドライエッチング排ガスの場合は、本発明の除害剤と接触させたのち、ゼオライトと接触させることにより、それぞれ単独時より除害能力を高めることができる。すなわち、図4に示すように本発明の除害剤10とゼオライト12の順に充填された除害筒6（本発明の除害剤10とゼオライト12の順であれば別々の除害筒であってもよい）に、 $\text{SO}_2$ （ $\text{SF}_6$ や $\text{SOF}_2$ も含む）を含むドライエッチング排ガスを除害筒入口5より導入することにより、除害能力の高められた除害方法が達成される。本発明の除害剤10とゼオライト12の割合は、ドライエッチング排ガス中の $\text{SO}_2$ （ $\text{SF}_6$ や $\text{SOF}_2$ も含む）と他のハロゲン系ガスとの組成比に応じて決定すればよい。本発明で使用されるゼオライトの種類は天然及び合成ゼオライト（MS-5A、MS-13X）が挙げられ、好ましくは合成ゼオライトであり、好ましくは $\text{SO}_2$ 吸着容量が大きいMS-13Xがよい。

【0043】以上説明したように、ハロゲン系ガスが含まれるドライエッチング排ガスの除害方法は、本発明の除害剤を単独充填あるいは活性炭またはゼオライトと2層充填された除害筒に、その排ガスを通気することにより単位容積当たりの除害能力を向上させた除害方法が可能であり、本発明に従えば半導体デバイス製造工程の中のエッチング工程またはクリーニング工程におけるハロゲン系ガスを含む排ガスを効率よく無害化することができる。

【0044】次に前記のハロゲン系ガスの除害剤及び除害方法を用いた除害工程を含む半導体デバイスの製造方法について説明する。本発明は、エッチングガスまたはクリーニングガスとして、フッ化炭素、六フッ化硫黄、ハロゲン、ハロゲン化水素及び三塩化ホウ素からなる化合物群より選ばれる少なくとも1種のガスを用いるエッチング工程またはクリーニング工程と、それらの工程か



ら排出されるハロゲン系ガスを含有するガスを前記の除害剤と接触させる除害工程を有する半導体デバイスの製造方法である。

【0045】LSIやTFTなどの半導体デバイスの製造プロセスでは、CVD法、スパッタリング法あるいは蒸着法などを用いて薄膜や厚膜を形成し、回路パターンを形成するためにエッチングを行う。また、薄膜や厚膜を形成する装置においては、装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングが行われる。これは不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるためであり、良質な膜を製造するために随時除去する必要がある。

【0046】フッ素、塩素及び臭素等のハロゲンガスをを用いるエッチング工程は、例えば特開平4-314331号公報に記載されている、プラズマエッチング等のドライエッチング条件で行うことができる。このエッチング工程から排出されるガス中には、前記ハロゲンガスの他に、分解生成物としてハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステンあるいはハロゲン化カルボニルのようなガスが生成してくるが、本発明の除害剤を用いることにより、これらの化合物を無害化することができる。また、例えば塩素ガスをエッチングガスとして用いた場合には、未反応の塩素ガスが排出されてくることがある。そのような場合には、本発明の除害剤で処

\*理する前に、前述したように活性炭からなる除害剤と接触させることにより塩素ガスも効果的に除害することができる。

【0047】また、フッ化炭素あるいはフッ化硫黄等のガスをを用いるエッチング工程は、例えば特開平4-121379号公報に記載されている、プラズマエッチング等のドライエッチング条件で行うことができる。この場合も同様にハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化タングステンあるいはハロゲン化カルボニルのようなガスが生成してくるが、本発明の除害剤を用いることにより、これらの化合物を無害化することができる。また、フッ化硫黄を用いてエッチングする場合、分解生成物として二酸化硫黄が生成してくる場合がある。その際は、前述したように本発明の除害剤で処理した後に、ゼオライトからなる除害剤と接触させることにより二酸化硫黄も効果的に除害することができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(除害剤の調製例) 各試験で使用する除害剤の各種原料を表1に示した。

【0049】

【表1】

試験用除害剤の原料名		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	製造元 (購入先)
酸化第二鉄	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	< 1	25	純正化学(株)
	$\alpha\text{-FeOOH}$	< 1	70	戸田工業(株)
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	< 1	20	戸田工業(株)
	$\gamma\text{-FeOOH}$	< 1	60	石原テクノ(株)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	< 1	5	純正化学(株)
アルカリ土類金属化合物	水酸化カルシウム $\text{Ca(OH)}_2$	5	15	吉澤石灰工業(株)
	水酸化ストロンチウム $\text{Sr(OH)}_2$	< 1	—	純正化学(株)
活性炭	ヤシガラ系活性炭 (Y-180C)	—	1000 ~1500	味の素ファインテック(株)
	石炭系活性炭 (F-17C)	—	1000 ~1500	味の素ファインテック(株)
活性アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )		5	200	水沢化学(株)
天然ゼオライト		50	—	クニミネ工業(株)
硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4$ )		1	—	純正化学(株)

【0050】原料として表1に示す物質を用い、例えば表3、4、5に示した試験条件で各物質を配合してベンシエルミキサーで混合し、水を添加して造粒した後、110℃で3時間乾燥処理を行い、篩分けして、粒径0.85~2.8mmの粒状品を調製した。

【0051】(市販除害剤及び吸着剤) 本試験で利用した前記調製以外の除害剤及び吸着剤は表2に示したものを利用した。

【0052】

【表2】

市販除害剤及び吸着剤の種類	粒子径 (mm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	製造元 (購入先)
ヤシガラ活性炭 Y-10	0.5~3.0	>1100	味の素フイテキ(株)
ゼオライト MS-3A	1.0~2.0	—	ユニオン昭和(株)
ゼオライト MS-4A	1.0~2.0	—	ユニオン昭和(株)
ゼオライト MS-5A	1.0~2.0	—	ユニオン昭和(株)
ゼオライト MS-13X	1.0~2.0	—	ユニオン昭和(株)
活性アルミナ ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.0~2.0	210	水沢化学(株)
ソーダライム	1.5~3.5	—	純正化学(株)
NaOH添着活性炭 YN-4	2.0~5.0	>1100	味の素フイテキ(株)

【0053】(除害例)図1に示したものと同一原理の装置を使用して、表3、4の各試験条件で本発明法を実施した。すなわち、アクリル製筒(内径20mm×筒長1000\*

被処理ガスの流量 : 0.75 l/min  
被処理ガス中の除害対象(ハロゲン系)ガス濃度 : 1.0 vol%  
被処理ガスの線速度 : 1.85 m/min

とした。何れの試験も被処理ガス及び処理ガス中の除害対象(ハロゲン系)ガス濃度は、ガス検知管法あるいは純水吸収イオンクロマト法で分析した。その能力は除害筒出口処理ガス中の除害対象(ハロゲン系)ガス濃度が1volppm検出された時点を破過(除害剤の能力限界)とし、それまで通気した各除害対象(ハロゲン系)ガスのmol量と除害剤の充填量から、除害剤単位容積当たりのハロゲン系ガスのmol数で示した。

【0054】除害剤(吸着剤)能力(mol/L-剤) = (C 30  
/100×Q×T) ÷ (R×V/1000)

C: 除害筒入口排ガス中除害対象ガス濃度(vol%)

Q: 排ガス流量(L/min)

T: 排ガスを破過まで通気した時間(min)

R: 気体係数(試験温度及び圧力は補正した係数)

V: 除害剤(吸着剤)充填量(ml)

【0055】さらに、図1に示したものと同一原理の実装置でも、後述した実施例に示すように本発明の試験を実施した。すなわち、実際のドライエッチング工程から排出されたハロゲン系ガスを含む排ガスを、従来の除害方法及び活性炭あるいはゼオライトと本発明の除害剤が組み合わされた除害方法とで比較試験を実施した。その際、除害能力の限界は除害筒出口に一体型で設けた検知器内の色相検知剤の変色で破過(終点)とし、その能力は同エッチング条件、同容積除害剤(筒)にて相対的に比較した。すなわち、ドライエッチング排ガス中のハロゲン系ガスを除害できた時間(実際にエッチングガスを供給しエッチングした延べ時間)あるいは、その間のウェーハ(被エッチング材)処理枚数(エッチングバッチ枚数×エッチング回数)で比較し、その能力を確認し

\*mm)に、試験で使用する除害剤を550mmの層高(容量173ml)で充填し、アクリル製除害筒に窒素ガスを希釈及びキャリアガスとした排ガス(模擬)を通気した。その際

た。

【0056】(実施例1~5)実施例1~5は表3の試験条件に示すように、酸化第二鉄( $\gamma$ -FeOOH、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、アルカリ土類金属化合物、活性炭の三成分系、及びその三成分系に硫酸カルシウムを添加して除害剤を調整し、試験を実施した。その結果は表3の試験結果に示したように、SiF<sub>4</sub>の除害能力についてもHClの除害能力についても充分高い能力が得られた。

【0057】(比較例1~5)比較例1~5は表4の試験条件に示したように、 $\gamma$ -FeOOH、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の各種酸化鉄、アルカリ土類金属化合物、活性炭の三成分系で調整した除害剤、及び $\gamma$ -FeOOH、アルカリ土類金属化合物、活性炭の三成分系で各原料の配合比を変えて調整した除害剤にて試験を実施した。その結果は表4の試験結果に示したように、SiF<sub>4</sub>、HClのいずれについてもその除害能力は本発明の除害剤に較べて低い結果となった。

【0058】(比較例6~10)比較例6~10は表5の試験条件に示したように、各種酸化鉄単独で除害剤を調製し、試験を実施した。その結果は表5の試験結果に示したように、HClの除害能力については $\gamma$ -FeOOHのみ高い能力を得たが、SiF<sub>4</sub>の除害能力はいずれの酸化鉄においても充分な能力が得られなかった。

【0059】(比較例11~15)比較例11~15は表5の試験条件に示すように、アルカリ土類金属化合物単独、活性炭単独、及び酸化第二鉄( $\gamma$ -FeOOH)、アルカリ土類金属化合物、活性炭のいずれかによる二成分系で除害剤を調整し、試験を実施した。その結果は表5の試験結果に示したように、SiF<sub>4</sub>の除害能力はいずれも大幅な改善がなされなかった。

【0060】（比較例16～24）比較例16～24は表6の試験条件に示すように、活性アルミナ、天然ゼオライト、合成ゼオライト、ソーダライム、水酸化ナトリウム添着活性炭の市販除害剤にて、同様の試験を実施した。その結果は表6の試験結果に示したように、いずれもHCl及びSiF<sub>6</sub>の除害能力は本発明の除害剤に比較して低かった。また、これらの市販除害剤においてCl<sub>2</sub>の除害能力については、活性炭（ヤシガラ活性炭、NaOH添着活性炭）が最も高く、SO<sub>2</sub>の除害能力については、天然ゼオライト、合成ゼオライト（MS-5A、MS-13X）が高く、中でもMS-13Xが最も高い能力が得られた。

【0061】（実施例6）図1に示したものと同一原理の実装置にて、本発明の試験を実施した。その充填方法は、図3に示すように活性炭（有機アルカリ添着活性炭）と本発明の除害剤を7：3の比率で2層充填し、比較装置として有機アルカリ添着活性炭を単独（100%）充填した。これらはそれぞれ有効容積130Lの除害筒に充填した。これらの除害筒に、ポリ・シリコンを同一エッチング条件下でHBrが50SCCM、Cl<sub>2</sub>が50SCCMのエッチングガスを用いてエッチングしたドライエッチング排ガスを窒素ガスキャリア20SLMにて前記除害筒に導き試験を行った。その結果を除害筒に一体型で設けた色相検知器が変色するまでの延べエッチング時間で比較すると、比較装置での除害方法は200時間で、有機アルカリ添着活性炭と本発明の除害剤を組み合わせた装置での除害方法は500時間であり、本発明の除害方法は2.5倍の除害能力を示した。

【0062】（実施例7）図1に示したものと同一原理の実装置にて、本発明の試験を実施した。その充填方法は、図3に示すように活性炭（ヤシガラ活性炭）と本発明の除害剤を7：3の比率で2層充填し、比較装置として有機アルカリ添着活性炭を単独（100%）充填した。これらはそれぞれ有効容積130Lの除害筒に充填した。これらの除害筒に、アルミニウムを同一エッチング条件下でBCl<sub>3</sub>が50SCCM、Cl<sub>2</sub>が100SCCM、Arが100SCCMのエッチングガスを用いてエッチングしたドライエッチング排ガスを窒素ガスキャリア20SLMにて前記除害筒に導き試

\* 験を行った。その結果を除害筒に一体型で設けた色相検知器が変色するまでの延べエッチング時間で比較すると、比較装置での除害方法は480時間で、ヤシガラ活性炭と本発明の除害剤を組み合わせた装置での除害方法は950時間であり、本発明の除害方法は約2倍の除害能力を示した。

【0063】（実施例8）図1に示したものと同一原理の実装置にて、本発明の試験を実施した。その充填方法は、図2に示すように本発明の除害剤を単独（100%）充填した。比較装置として有機アルカリ添着活性炭を単独（100%）充填した。これらはそれぞれ有効容積130Lの除害筒に充填した。これらの除害筒に、ポリ・シリコンを同一エッチング条件下でHBrが20SCCM、HClが200SCCM、Heが200SCCM、SF<sub>6</sub>が5SCCMのエッチングガスを用いてエッチングしたドライエッチング排ガスを窒素ガスキャリア20SLMにて前記除害筒に導き試験を行った。その結果を除害筒に一体型で設けた色相検知器が変色するまでの延べエッチング時間で比較すると、比較装置での除害方法は700時間で、ヤシガラ活性炭と本発明の除害剤を組み合わせた装置での除害方法は3500時間であり、本発明の除害方法は5倍の除害能力を示した。

【0064】（実施例9）図4に示すように本発明の除害剤とゼオライトを5：5の比率で2層充填し、比較装置として有機アルカリ添着活性炭を単独（100%）充填した。これらはそれぞれ有効体積130Lの除害筒に充填した。これらの除害筒に、シリコンを同一エッチング条件下でHClが700SCCM、SF<sub>6</sub>が700SCCMのエッチングガスを用いてエッチングしたドライエッチング排ガスを窒素ガスキャリア20SLMにて前期除害筒に導き試験を行った。その結果を除害筒に一体型で設けた色相検知器が変色するまでのシリコンウェーハ処理枚数で比較すると、比較装置の20000枚に対して、本発明の除害剤とゼオライトを組合せた装置では42000枚となり、本発明の除害方法は約2倍の除害能力を示した。

【0065】

【表3】

実施例	試験条件			試験結果	
	調製除害剤の組成及び市販除害剤（吸着剤）の種類 (調製除害剤の各原料配合比=wt%)	除害剤 高密度 (g/ml)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	HCl除害能力 (mol/l-剤)	SiF <sub>6</sub> 除害能力 (mol/l-剤)
1	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 60 / 25 )	0.61	264	8.2	2.2
2	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 60 / 25 )	0.66	241	7.6	2.0
3	γ-FeOOH/Sr(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 60 / 25 )	0.66	234	7.9	2.0
4	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(F-17C) ( 25 / 60 / 25 )	0.62	272	7.7	2.0
5	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C)/CaSO <sub>4</sub> ( 25 / 45 / 20 / 10 )	0.64	219	8.0	2.1

【0066】

【表4】

比較例	試験条件		試験結果		
	調製除害剤の組成及び 市販除害剤（吸着剤）の種類 （調製除害剤の各原料配合比=wt%）	除害剤		HCl 除害能力 (mol/l-剤)	SiF <sub>4</sub> 除害能力 (mol/l-剤)
		高密度 (g/ml)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
1	α-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 50 / 25 )	0.66	270	4.9	0.5
2	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 50 / 25 )	0.72	255	1.5	0.4
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 25 / 50 / 25 )	0.73	239	3.5	0.4
4	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 5 / 90 / 5 )	0.70	128	5.0	0.4
5	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 45 / 10 / 45 )	0.60	351	5.2	0.3

【0067】

\* \* 【表5】

比較例	試験条件		試験結果		
	調製除害剤の組成及び 市販除害剤（吸着剤）の種類 （調製除害剤の各原料配合比=wt%）	除害剤		HCl 除害能力 (mol/l-剤)	SiF <sub>4</sub> 除害能力 (mol/l-剤)
		高密度 (g/ml)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
6	α-FeOOH (100)	0.68	60	0.2	0.1
7	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	1.30	20	0.2	0.1
8	γ-FeOOH (100)	0.60	67	10.4	0.3
9	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	0.77	25	0.7	0.1
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (100)	1.13	7	0.6	0.1
11	γ-FeOOH/Ca(OH) <sub>2</sub> ( 50 / 50 )	0.67	26	8.7	0.6
12	γ-FeOOH/AC(Y-180C) ( 60 / 40 )	0.51	369	8.9	0.4
13	Ca(OH) <sub>2</sub> (100)	0.61	17	5.8	0.5
14	AC(Y-10) (100)	0.46	>1100	0.5	0.1
15	Ca(OH) <sub>2</sub> /AC(Y-180C) ( 70 / 30 )	0.66	311	4.2	0.6

【0068】

【表6】

比較例	試験条件		試験結果					
	市販除害剤（吸着剤）の種類	除害剤		HCl 除害能力 (mol/l-剤)	SiF <sub>4</sub> 除害能力 (mol/l-剤)	Cl <sub>2</sub> 除害能力 (mol/l-剤)	SO <sub>2</sub> 除害能力 (mol/l-剤)	
		高密度 (g/ml)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)					
16	活性炭ミルミナ(γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.58	250	1.2	0.4	0.8	0.2	
17	天然ゼオライト	0.71	—	0.6	0.3	0.3	2.0	
18	合成ゼオライト MS-3A	0.70	—	0.9	0.1	0.3	0.1	
19	合成ゼオライト MS-4A	0.67	—	1.0	0.1	0.3	0.1	
20	合成ゼオライト MS-5A	0.67	—	1.0	0.2	0.3	2.4	
21	合成ゼオライト MS-13X	0.60	—	1.2	0.2	0.6	3.0	
22	ソーダライム	0.87	—	4.8	0.6	1.0	1.2	
23	ヤシガラ高活性炭 Y-10	0.46	>1100	0.5	0.1	1.9	0.8	
24	NaOH 高活性炭 YNA	0.52	>1100	1.0	0.4	1.9	1.1	

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の酸化鉄、アルカリ土類金属化合物及び活性炭を含有する除害剤は、特にハロゲン化水素の除害能力が高い除害剤であり、半導体デバイスの製造工程から排出されるハロゲン系ガスを含む排ガスを効果的に除害することができる。また、その排ガスが塩素等のハロゲンガス、あるいは二酸化硫黄等のガスを含む場合であっても、活性炭あるいはゼオライトからなる除害剤と組合せる本発明の除害方法を用いればこれらのガスを無害化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のハロゲン系ガスを含む排ガスの除害方法の1実施形態を示す概略図である。

【図2】 本発明のハロゲン系ガスを含む排ガスの除害方法の1実施形態を示す概略図である。

【図3】 本発明の除害剤と活性炭からなる除害剤とを

組合せる除害方法の1実施形態を示す概略図である。

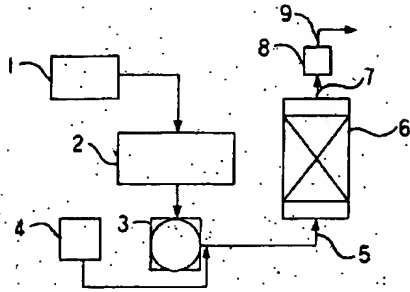
【図4】 本発明の除害剤とゼオライトからなる除害剤とを組合せる除害方法の1実施形態を示す概略図である。

【符号の説明】

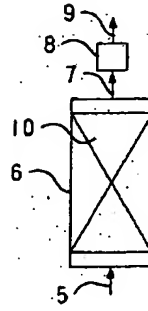
- |    |    |               |
|----|----|---------------|
| 40 | 1  | エッチングガス供給装置   |
|    | 2  | エッチングチャンバー    |
|    | 3  | 真空ポンプ         |
|    | 4  | 真空ポンプバージ用窒素ガス |
|    | 5  | 除害筒入口         |
|    | 6  | 除害筒           |
|    | 7  | 除害筒出口         |
|    | 8  | ガス検出器         |
|    | 9  | 排ガス出口         |
|    | 10 | 除害剤           |
| 50 | 11 | 除害剤 (活性炭)     |

## 12 除害剤（ゼオライト）

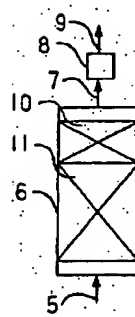
【図1】



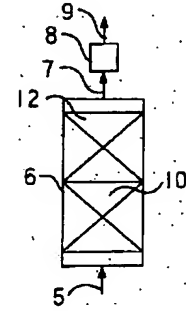
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 古瀬 良雄  
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎生産・技術統括部内

F ターム(参考) 4D002 AA02 AA17 AA18 AA19 AA22  
AC10 BA03 BA04 DA04 DA05  
DA11 DA12 DA14 DA16 DA22  
DA41 DA45 GA01 GB08 GB12  
4G066 AA05B AA16B AA17B AA27B  
AA43B AA47B AA61B BA09  
BA20 BA26 CA23 CA31 DA02  
FA37  
5F004 AA13 BC02 DA00 DA11 DA12  
DA13 DA18 DA20